

PAT-NO: JP403083397A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03083397 A

TITLE: MANUFACTURE OF COPPER POLYIMIDE MULTILAYER BOARD

PUBN-DATE: April 9, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

USHIO, RYOZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL MINING CO LTD

N/A

APPL-NO: JP01218722

APPL-DATE: August 28, 1989

INT-CL (IPC): H05K003/46

US-CL-CURRENT: 29/829, 427/96

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a satisfactory copper polyimide multilayer circuit board to be coped with severe machining accuracy upon increase in density of interconnections without deformation in the board by laminating polyimide precursor resin layer formed with a circuit pattern, and then heating it to convert the precursor resin layer into a polyimide layer.

CONSTITUTION: A board formed with a copper circuit pattern 2 on a polyimide film 1 is coated with polyimide precursor resin containing 10-30% of solid content, dried to form a polyimide precursor resin layer 3 containing 70% or more of solid content. After a mask pattern is formed, it is dipped in a basic etching path, the polyimide precursor resin layer is selectively dissolved to form an opening 4 for connecting the layer to the layer. Then, the surface of the precursor resin layer is additive copper plated by utilizing an electroless copper plating and electrolytic copper plating to form a copper circuit pattern 2, and to simultaneously to connect the layer to the layer. Thereafter, this step is repeated by desired times to laminate the layers, which is heated at 200-400°C for about 1 hour to imidate all the resin layer.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 05 K 3/46

識別記号

G

庁内整理番号

7039-5E

④ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 銅ポリイミド多層基板の製造方法

⑦ 特 願 平1-218722

⑧ 出 願 平1(1989)8月28日

⑨ 発 明 者 牛 尾 亮 三 東京都葛飾区鎌倉1-26-4

⑩ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

銅ポリイミド多層基板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

塗布されたポリイミド前駆体樹脂を 100℃ 以下の温度で乾燥し、固形分 70 % 以上の樹脂層とし、該樹脂層の上にマスキレジストを用いてパターンを形成し、エッチング浴中で該樹脂層を選択的に溶解し、層間接続孔付ポリイミド前駆体樹脂層を形成する第一工程と、該樹脂層表面上に、無電解めっきもしくは無電解めっきと電解めっきとを併用して回路パターン化された導体層を形成する第二工程とからなり、第一工程と第二工程とを交互に繰返して積層化した後、200 ~ 400℃ に加熱し、全てのポリイミド前駆体樹脂層をポリイミド樹脂層とすることを特徴とする銅ポリイミド多層基板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は耐熱性及び電気特性の優れた銅ポリイミド多層基板の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

近年、LSI技術の高速化、高密度化に伴い、電子回路配線系の多層化、高電気特性化が要求さ、この要求に対して耐熱性や誘電特性の良好な有機絶縁材料であるポリイミドを使用して多層配線基板を製造することが検討されている。

多層配線基板の製造方法は、シーケンシャル積層法とビルドアップ法の二つの方法に分類される。このうちシーケンシャル積層法とは、絶縁フィルムの片面もしくは両面に金属薄を張り付けてエッチングにより回路パターンを表面に配したものを内層板として、この内層板2枚以上を半硬化状態の樹脂シートや熱硬化性樹脂含浸基材(プリプレグ)を用いて貼り合せる方法である。これに対してビルドアップ法では絶縁層と導体層とを交互に積み上げる。すなわち、表面に回路パターンを形成させたところの出発材料の上にワニス状の有機

絶縁体を塗布した後、これを硬化させて絶縁層を重ね、その上にスパッタリングやめっきにより所望の導電回路パターンを積み重ねるという一連の工程を何回も繰り返すのである。内層板を接着材により貼り合せて組み立てるシーケンシャル積層法によるよりも、接着剤を介さずに金属層とポリイミド層とを順次積み上げていくビルドアップ法を採用して製造したほうがポリイミド自体の特性を生かすことができ、耐熱性や電気特性の面でより有利であると考えられている。

このビルドアップ法で金属層とポリイミド層とを積層する場合に、ポリイミド層の積層については、ポリイミド前駆体樹脂を塗付する工程が含まれる。ポリイミド前駆体樹脂には、感光性を付与した種類の製品が開発されており、この種類のものを用いれば、露光、現像によってポリイミド層をパターン化・形成することができるため、多層基板における絶縁層の層間接統孔を容易に加工できる。この種類の樹脂は一般に感光性ポリイミド

樹脂とよばれており、例えば芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミック酸に対して感光性を付与するために架橋性基成分を加えたもの等が知られている。

この感光性ポリイミド樹脂以外を使用してビルドアップ法により多層配線基板を製造する方法としては、感光性のない一般のポリイミド前駆体樹脂、例えば芳香族ポリアミック酸を有機溶媒に溶かして作成したポリマー溶液を塗付し、これをブレイクして一部ポリイミド化の進んだ樹脂層を形成させ、その上にマスクレジストを印刷した後にポリイミドを部分的に化学溶解して層間接統孔を設け、マスクレジストを除いた後にポストベイクして完全にイミド化させ、しかる後に金属導体層を加層する方法がある。この場合に、ポリイミドの溶解には溶解力の強いエッチャントが要求され、例えばヒドラジンとエチレンジアミンの混合液等が使用される。

[発明が解決しようとする課題]

可能であることが望まれる。

ビルドアップ法によりポリイミド樹脂を絶縁層とする多層基板を製造する際に、ポリイミド層の厚さが 20  $\mu\text{m}$  を越えて更に厚くなるに従い、前記感光性ポリイミド樹脂では露光上の問題から精密で鮮明なポリイミド層のパターンを得ることが難しくなる傾向がある。また、感光性を付与するために、予め加えられた架橋性基成分を、現像の後に揮発させることが必要な場合は、その分の体積収縮により配線の位置精度が悪化する。

一方、感光性のない一般のポリイミド前駆体樹脂を使用してビルドアップ法により多層化する場合、20  $\mu\text{m}$  以上の厚膜ポリイミド層の形成には十分対応できるが、層間接統孔等を形成するため、イミド化の進んだポリイミドを化学溶解により開孔するには、溶解力の強い薬品、例えばヒドラジン、あるいはヒドラジンとエチレンジアミンの混合液を使用することが不可欠である。これらの薬品からなる溶解液は、溶解速度を高めるために

IC回路における伝送信号の高速化に対応するためには、配線系を含めた特性インピーダンスの制御が必要となる。高速演算素子において高速性を有効に生かすためには素子間に交わされる信号の伝播に要する駆動電力を低く抑えることが要求される。そのため、配線系の特性インピーダンスは高い方が望ましい。また高速化が進むに従って、同一基板における特性インピーダンスの不整合による信号の反射が雑音の増加の原因となるために、同一基板における特性インピーダンスの整合化を図る必要がある。そのためには、絶縁材料の誘電率、導体間距離（すなわち、絶縁層の厚さ）、導体の厚さ、及び導体の幅について考慮しなければならず、例えば絶縁層としてポリイミド樹脂を用い、導体の厚さが 20 ~ 50  $\mu\text{m}$ 、導体の幅が 40 ~ 100  $\mu\text{m}$  であるような信号線の場合、特性インピーダンスを 50 オーム前後に設定するためには、基板の絶縁厚さを 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  とすることが必要とされ、この範囲内で基板の厚さを自由に設定

40℃以上の温度で使用されているが、可燃性があるため取扱には難があり、また溶解条件を均一にするためには、溶解浴を頻繁に交換することが必要であり、これらの薬品のコストが全体の生産コストを押し上げることになる。

また、感光性の有無に拘らず、ポリイミド前駆体樹脂を使用してビルドアップ法により多層基板を製造する場合には、ポリイミド前駆体を100～200℃でプリベイクした後、200～400℃でポストベイクし、完全にポリイミドとした後、その上に導体金属層を追加加層する。これは、下地の絶縁層がポリイミドと同様に強い耐熱性や耐薬品性を備えていない場合、その上への金属導体層を形成する際に、例えばスパッタリング時の衝撃や、無電解めっき前処理時の化学変化によって絶縁層自体が大きく劣化し、電気的特性が低下してしまうからである。

このように従来法には、導体金属層を積み重ねる前に、毎回下地である絶縁層を300℃前後に

加熱してイミド化せざるを得ず、高多層化が進むにつれて、この加熱工程数が大幅に増加するために、全体としての製造にかかる手間は無視できなくなるといった問題点がある。

本発明の目的は、上記問題点を含まない銅ポリイミド多層配線基板の製造方法の提供にある。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するための本発明の方法は、塗布されたポリイミド前駆体樹脂を100℃以下の温度で乾燥し、固形分70%以上の樹脂層とし、該樹脂層の上にマスキングレジストを用いてパターンを形成し、エッチング浴中で該樹脂層を選択的に溶解し、層間接続孔付ポリイミド前駆体樹脂層を形成する第一工程と、該樹脂層表面上に、無電解めっきもしくは無電解めっきと電解めっきとを併用して回路パターン化された導体層を形成する第二工程とからなり、第一工程と第二工程とを交互に繰返して積層化した後、200～400℃に加熱し、全てのポリイミド前駆体樹脂層をポリイミ

ド樹脂層とするものである。

[作用]

本発明では、導体層の材料として銅を使用しているが、無電解めっきや電解めっきが可能な金属であれば同様に適用できる。

本発明で言うポリイミド前駆体樹脂とは、ポリアミック酸、すなわち、全芳香族ポリアミック酸、変成型ポリアミック酸、または付加型ポリアミック酸等を有機溶媒として、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Nメチル2ピロリドン、又はジエチレングリコールジメチルエーテル等に溶解したポリマー溶液のことであり、また、本発明で言うポリイミドとは、これらのポリマー溶液から溶媒を除去し、ポリアミック酸のアミド結合部位をイミド閉環化させたものである。

本発明で言う固形分とは、樹脂中のポリマー成分を重量%で表したものである。ポリマー成分がポリアミック酸の場合は、これを200℃以上の温度に加熱すると脱水反応であるイミド化反応が

起こるため、固形分は溶媒の揮発による重量変化の他に脱水反応による重量変化も受ける。しかし、本発明では100℃以下の温度で乾燥するためにイミド化反応は考慮する必要はなく、固形分は溶媒の揮発による重量変化のみに依存すると考えてよい。

ところで、ポリイミドを絶縁層とする多層配線基板をビルドアップ法により製造する際、各ポリイミド絶縁層の積層の都度に繰返されるプリベイク、及びポストベイクを省略することができれば製造にかかる手間は大きく軽減でき、本発明の目的を達成することができる。この目的を達成するためには、積層終了後に加熱処理を行なうことが必要となる。そのためには、基板上に塗布する固形分10～30%のポリイミド前駆体樹脂を簡易な工程により、その上に導体層の加層が可能な程度の機械的剛性をもつ固形層に変えた後、最終製品における各絶縁層の電気的特性を劣化させない方法で樹脂固形層表面にメタライジングする技術

が必要となる。

一般に樹脂表面上にメタライジングする方法としては、スパッタリングや無電解めっき法があるが、スパッタリング法では、下地である樹脂層の熱的安定性が悪いと表面からのダメージにより表面層が劣化し、形状も波打つ等悪影響が起きる傾向にある。また、無電解めっき法では、無電解めっき前処理工程のうち、触媒活性付与の前段に行なわれる表面親水化時に最も顕著である。

基板上に塗布されたポリイミド前駆体樹脂表面に対して化学めっきを行なう場合、塗布後の自然乾燥により固形分 50 % 程度になり、表面の流動性がなくなってくるため、積層化のために必要とされる機械強度は十分に高まってくる。しかし、この乾燥状態のポリイミド前駆体樹脂層に塩基性処理液による表面親水性化処理を行なった場合、その塩基性処理液が樹脂層内部に浸透しやすく、樹脂表面からの副次的な化学ダメージが短時間で内部に波及する。これを回避するために、本発明

では、基板上に塗布したポリイミド前駆体樹脂を 100 °C 以下で乾燥し、固形分を 70 % 以上とする。こうすることにより初めて、親水性化処理時に処理液が樹脂内部へ浸透することを防止し、副次的に起こされる樹脂の化学的変化を表面附近の極めて薄い領域内に止めることが可能となる。その結果、最終製品としたときのポリイミド層の絶縁体としての能力の低下を無視できる程度にまで押えることが可能となる。

また、固形分を 70 % 以上としたポリイミド前駆体樹脂層の表面に対する無電解銅めっきにおいては、めっき前処理の際の化学的損傷を表面からわずか 500  $\mu\text{m}$  ストロームの範囲内に抑えることができ、かつ良好なめっき面を得ることができる。この程度の極表面の化学変化であれば、それによる絶縁体全体としての誘電特性への影響は無視できるものである。

また、絶縁性は基板に吸着するイオン性不純物により悪影響を受ける。本発明の方法において、

前記化学的損傷の範囲内にイオン性不純物が吸着することが考えられなくもないが、表面から 500  $\mu\text{m}$  ストローム程度の浅い領域に吸着する量では影響がないと思われる。

以下実施の 1 例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

第 1 ～ 5 図は本発明の積層工程を示した図である。

第一工程として、ポリイミドフィルム 1 上に銅の回路パターン 2 を設けた基板 (第 1 図) の上に、固形分 10 ～ 30 % のポリイミド前駆体樹脂を塗布し、100 °C 以下で乾燥し、固形分 70 % 以上のポリイミド前駆体樹脂層 3 とする。この上にマスキレジストを印刷した後に塩基性エッチング浴中に浸せきして、ポリイミド前駆体樹脂層を選択的に溶解して層間接続用開孔部 4 を形成し、マスキレジストを除去する (第 2 図)。

次いで、第二工程として、ポリイミド前駆体樹脂層表面に対して無電解銅めっきと電解銅めっき

を利用したアディティブ銅めっきによって銅の回路パターン 2 を形成し、同時に層間接続を図る (第 3 図)。

その後、第一工程と第二工程とを所望回数繰返して所望の層を形成する (第 4 図)。

以上述べた方法で固形化樹脂層と導体金属層との積層化を完了した後に、200 ～ 400 °C で約 1 時間加熱し、全樹脂層をイミド化する (第 5 図)。

本発明で用いるマスキレジストは一般的なものでよく、ゴム系等の特殊で高価なものを使用する必要はない。また、銅やポリイミド前駆体樹脂層のエッチングの条件は極一般的なものでもよく、特に規定するものではない。また、銅のめっきにおいても同様である。

本発明の方法を用いれば、厚さ 20  $\mu\text{m}$  以上のポリイミド絶縁層を含む銅ポリイミド多層配線基板の製造にも対応できる。

[実施例]

厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリイミドフィルム (東レ・ド

ユボン社製 製品名「カプトン 200H」) 上に厚さ  $20\ \mu\text{m}$  の銅回路パターンを設けた基板の上に、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と、これと同モルのジアミノベンゾフェノンとを、ジェチレングリコールジメチルエーテル中で反応させて得たポリアミック酸溶液(三井東圧化学社製 製品名「Larc TPI ワニスタイプ」) に対しジェチレングリコールジメチルエーテルでさらに濃度を調整し、固形分 20 % としたポリマー溶液を塗布したのち、 $80^\circ\text{C}$  で加熱、乾燥し、固形分 70 % のポリイミド前駆体樹脂層とした。この上にマスキングレジストを塗布し露光し、現像した。

次いで、4 N の水酸化カリウム水溶液中に 3 分間浸せし、ポリイミド前駆体樹脂層を選択的に溶解して層間接続用開孔部を形成し、マスキングレジストを除去してポリイミド前駆体樹脂層表面に対して無電解銅めっきと電解銅めっきを利用したアディティブめっきによって導体回路パターンを形成し、同時に層間接続を図った。

解液でも開孔作業が可能となり、低コスト化が可能となった。

さらに、従来法の様な積層部度の  $300^\circ\text{C}$  前後の加熱処理を行わないために基板内に歪を生ぜず、配線の高密度化に伴う厳しい加工精度にも対応でき、良好な銅ポリイミド多層配線基板を製造できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 ~ 5 図は本発明の積層工程を示した図である。

- 1---ポリイミドフィルム
- 2---銅回路パターン
- 3---ポリイミド前駆体樹脂固形層
- 4---開孔部
- 5---ポリイミド層

以上の操作を同様に繰返して固形分 70 % のポリイミド前駆体樹脂層と導体回路パターンをさらに交互に積層させて、同時に層間接合を行なった。

最後に、この基板全体を  $300^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し、イミド化を行なった。この結果、最下層のポリイミド層の厚さが  $50\ \mu\text{m}$ 、それ以外の 2 つのポリイミド層の厚さが共に  $40\ \mu\text{m}$ 、また計 3 層の導体回路パターンの厚さがそれぞれ  $20\ \mu\text{m}$  の銅ポリイミド多層配線基板を製造した。

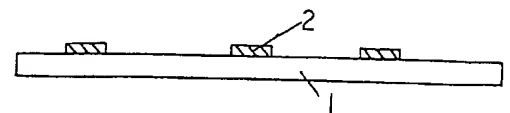
この銅ポリイミド多層配線基板は従来品と同程度以上の特性を示し、十分使用にたえうるものであることがわかった。

#### [発明の効果]

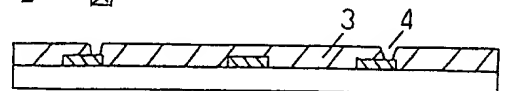
本発明の方法に従えば、積層化後加熱処理をするために、銅ポリイミド多層配線基板を製造する際の製造工程を大幅に簡略化できる。

また、層間接続孔の開孔の際にポリイミドのエッチングに不可欠とされていたヒドラジン等の可燃性溶解液にかえて、安価な塩基性水溶液系の溶

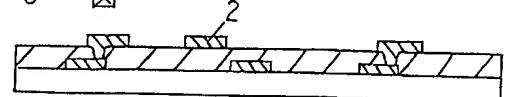
第 1 図



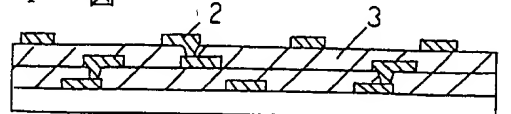
第 2 図



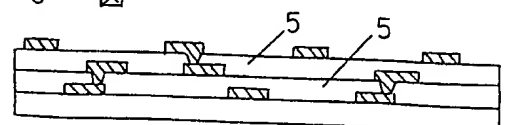
第 3 図



第 4 図



第 5 図



特許出願人 住友金属鉱山株式会社